

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE ESPECIES CIANURADAS DE ORO, PLATA Y COBRE SOMETIDAS A CEMENTACIÓN CON ZINC Y ALUMINIO

Thermodynamic analysis of cyanide species of gold, silver and copper subjected to cementation with zinc and aluminum

RESUMEN

En este artículo se muestra el resultado del estudio termodinámico del proceso de cementación de especies cianuradas de oro, plata y cobre con zinc y aluminio. Para este estudio se utilizaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de cianuro de sodio, y temperatura de 25 °C.

PALABRAS CLAVES: Cianuro, Oro, Plata, Cobre, Cementación.

ABSTRACT

In this article it is shown the result of the thermodynamic study of the process of cementation of species cyanuradas of gold, silver and copper with zinc and aluminum. For this study concentrations of 5, 12 and 30 g/L of cyanide of sodium, and temperature of 25 °C were used.

KEYWORDS: Cyanide, Copper, Gold, Silver Cementation.

JULIO CÉSAR PÉREZ DOMÍNGUEZ

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Ingeniero de integridad de ductos,
ECOPETROL
JulioCe.Perez@ecopetrol.com.co

OSCAR FABIÁN HIGUERA COBOS

Ingeniero Metalúrgico, M. Sc.
Profesor Asistente
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de pulimento químico conocido como “bomba” utilizado por los joyeros para el abrillantamiento de joyas de oro y plata genera un efluente líquido, cargado de complejos metálicos cianurados, que debido al alto contenido de oro disuelto es acumulado para ser recuperado posteriormente, utilizando indistintamente zinc y aluminio, mediante un proceso de “Cementación”. El efluente final y resultante de este proceso es descartado, generando un nivel de contaminación alto, debido a las elevadas concentraciones de Ag, Cu, Al, Zn, Ni, Pd, Sn, Na, y compuestos de CN, que superan los niveles permisibles para vertimientos líquidos; y hasta del mismo Au, el cual muchas veces se pierde en grandes cantidades.

En este artículo, se analizará el comportamiento termodinámico del proceso de cementación de especies cianuradas de oro, plata y cobre con zinc y aluminio. Para este estudio se utilizaron concentraciones de 5, 12 y 30 g/L de cianuro de sodio, y temperatura de 25 °C.

2. DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES CIANURADAS.

En la construcción de los diagramas de estabilidad para el cianuro en sistemas CN-H₂O a temperatura ambiente se tomaron los datos de energía libre para el HCN correspondientes según Wagman (1982), y a partir de ellos y de su constante de disociación se derivó el valor correspondiente para el CN⁻. Estos datos, junto a los tenidos en cuenta para las demás especies metálicas cianuradas de Cu⁺(I), Ag⁺(I) y Au⁺(I), se observan en la Tabla 1.

2.1 Distribución de especies de cianuro. Según lo anterior, se obtuvieron los diagramas potencial vs pH

para el sistema CN-H₂O a temperatura ambiente y a las concentraciones de trabajo establecidas en la presente investigación, (5, 12 y 30 g/l) que corresponden a valores 0.10, 0.24 y 0.61 M. El diagrama mencionado se observa en la Figura 1.

Especie	ΔG (J/mol)	Especie	ΔG (J/mol)	Especie	ΔG (J/mol)
H ₂ O	-237.178	Cu ²⁺ acuoso	65.700	Ag ⁺ acuoso	77.160
H ⁺ acuoso	0	Cu ₂ O	-148.000	Ag ²⁺ acuoso	269.160
H ₂	0	CuO	-134.000	AgCN acuoso	249.490
O ₂	0	Cu(OH) ₂	-359.500	Ag(CN) ₂ acuoso	301.457
CN ⁻ acuoso	172.300	HCuO ₂ acuoso	-258.900	Ag(CN) ₃ acuoso	459.350
HCN acuoso	119.700	CuO ²⁺ acuoso	-183.900	Ag(CN) ₄ acuoso	622.510
CNO ⁻ acuoso	-98.700	CuCN	108.500	AgCNO	-58.190
HCNO acuoso	-12.100	Cu(CN) ₂ acuoso	258.000	Au	0
(CN) ₂	296.300	Cu(CN) ₃ acuoso	400.000	Au ⁺	176.000
Cu	0	Cu(CN) ₄ acuoso	564.000	Au(CN) ₂ acuoso	286.073
Cu ⁺ acuoso	50.300	Ag	0		

Tabla 1. Datos de Energías libres de Gibbs para las especies cianuradas de Cu⁺(I), Ag⁺(I) y Au⁺(I) en (J/mol) a 25 °C [5]

Para las tres concentraciones de cianuro las líneas de estabilidad permanecen invariables, asumiéndose que el CN⁻, el HCNO, el CNO⁻, y el HCN, son estables para tales condiciones.

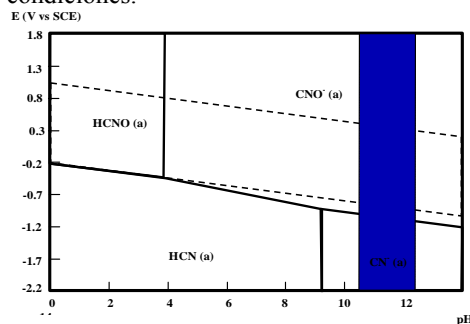
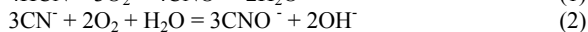
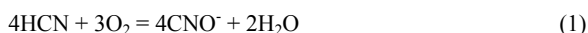


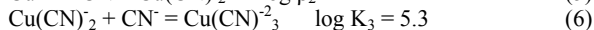
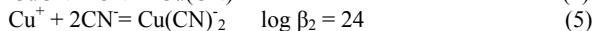
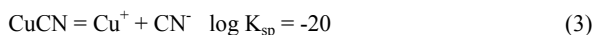
Figura 1. Diagramas Potencial-pH para el sistema CN-H₂O p(CN)₂ = 1 atm, a 25°C.

Respecto al estudio de precipitación de oro y plata desde soluciones cianuradas, se tiene que a las condiciones de

pH establecidos entre 10.5 y 12.5, el proceso transcurrirá a través de la zona de estabilidad del CN^- y el CNO^- , teniéndose el cianuro libre necesario y requerido para que las reacciones de reducción de los complejos cianurados metálicos tengan lugar. Además, puede observarse que a altas concentraciones de oxígeno disuelto, el HCN y el CN^- se oxidarán a cianatos, con un incremento de los potenciales hacia valores más positivos; según las reacciones:



2.2. Distribución de especies de cianuro de Cu^{I} : Las especies de cianuro de cobre establecen una especiación de equilibrio donde el cianuro de cobre puede disolverse en presencia de cianuro en exceso para formar iones cianocupratos $\text{Cu}(\text{CN})_2$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$, y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ en solución acuosa. Dichas especies experimentan los siguientes pasos de equilibrio sucesivos en reacción con el cianuro libre y el ácido cianhídrico no disociado, con sus correspondientes constantes de equilibrio a 25 °C:



De este modo, y considerando los balances de masa correspondientes pueden obtenerse los diagramas de distribución, **Concentración molar Cu_{Total} vs relación CN/Cu** a las condiciones dadas de precipitación, teniendo en cuenta las concentraciones presentes y los valores extremos del rango de pH (10 y 12) [5].

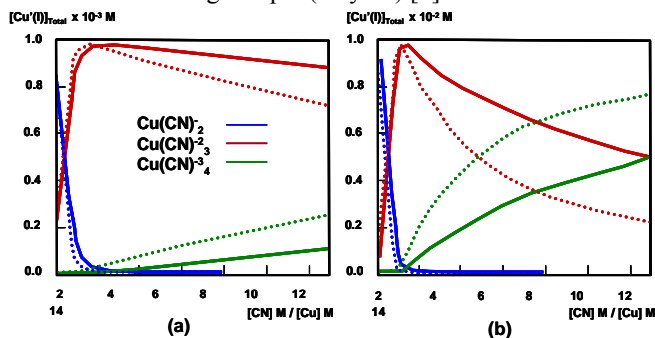


Figura 2. Diagramas de distribución de las especies cianuradas de cobre vs la relación molar CN/Cu para una concentración total de (a) Cu^{I} = 10^{-3} M y (b) Cu^{I} = 10^{-2} M a 25°C, pH = 10 (—) y pH = 12 (.....).

De los diagramas de la Figura 2 puede observarse como a relaciones molares $\text{CN}/\text{Cu} < 3$, la distribución de las especies cianocupratos depende de la relación molar CN/Cu , y poco de la concentración de cobre. Las especies dominantes para todos los casos son el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$ y el dicianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_2^-]$; mientras el tetracianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$ se desprecia. Del mismo modo, cuando la relación molar es

igual a 3, el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$ domina en solución, y la mayor parte del cobre existe en la forma de tricianuro. Sin embargo, cuando la relación alcanza un valor mayor a 3, la distribución de las especies cianuradas de cobre depende tanto de la relación molar CN/Cu como de la concentración total de cobre. Para los dos valores de pH (10 y 12), el tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$ domina y decrece lentamente con el incremento de la relación molar CN/Cu , mientras el dicianuro va desapareciendo y comienza a aparecer el tetracianuro $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$, el cual a relaciones molares CN/Cu mayores a 14 (pH=10) correspondientes a concentraciones de cianuro entre 0.1 y 0.2 M, tienden a ser la especie predominante a medida que el tricianuro de cobre decrece. A pH = 12, el tetracianuro comienza a dominar a relaciones molares mayores de 7 como se observa en la Figura 2b. Esto es un indicativo de que a las condiciones de trabajo en precipitación, y a concentraciones de cobre entre 10^{-3} y 10^{-2} M, la mayor parte del cobre en solución estará presente en forma de tricianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$ (Figura 2a) y tetracianuro de cobre $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$ (Figura 2b), tal y como puede observarse más adelante en los diagramas potencial vs pH.

Por otra parte, teniendo en cuenta el comportamiento a los diferentes pH's se observa que con un decrecimiento del pH desde 12 hasta 10, la distribución y dominio del cianuro de cobre tendrá la tendencia a cambiar desde complejos altamente coordinados hacia complejos bajamente coordinados debido a que más iones hidrógeno competirán con los iones cianuro libre a bajos pH's. De este modo, el efecto del pH sobre la distribución decrecerá con el incremento de las concentraciones de cobre puesto que habrán menos iones cianuro libres para competir. Finalmente, graficando la distribución de especies de Cu^{I} en función de $\text{pCN} = -\log [\text{CN}]$, se obtuvo para las concentraciones de cianuro 0.1, 0.24 y 0.61 M el diagrama de la Figura 3A. Según el diagrama anterior se tiene que para las tres concentraciones de cianuro en solución, la distribución del cobre va a estar dominada por el complejo coordinado más alto, en este caso, el $[\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}]$, incrementándose su predominio, a medida que la concentración de cianuro en solución aumenta. A pesar de esto, a las dos concentraciones menores (a) y (b), parte del cobre se encontrará presente en la forma de tricianuro $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$, decreciendo este con el incremento de la concentración de cianuro en (c).

Este comportamiento es conveniente teniendo en cuenta que los potenciales asociados a la reducción del complejo cianurado $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, son mucho más negativos que los potenciales asociados a la reducción de los complejos de plata y oro, permitiendo su precipitación selectiva. Caso contrario, a los potenciales de reducción del tricianuro $[\text{Cu}(\text{CN})_3^-]$ que si están más cercanos a ellos, no siendo conveniente por lo tanto su predominancia en solución.

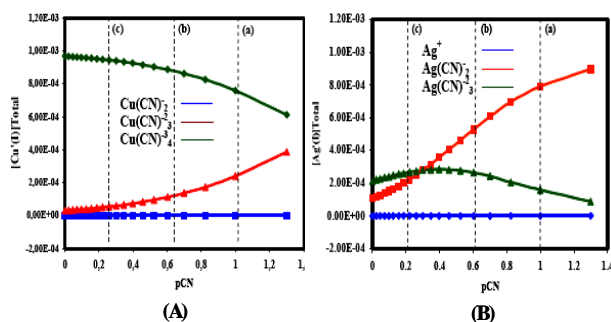


Figura 3. Diagrama de distribución de especies cianuradas (A) cobre ($\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$), (B) plata ($\text{Ag}^+(\text{I}) = 10^{-3} \text{ M}$) vs $\text{pCN} = -\log [\text{CN}]$, a 25°C . Concentraciones de cianuro (a) 0.1 M, (b) 0.24 M, y (c) 0.61 M.

2.3. Distribución de especies de cianuro De $\text{Ag}^+(\text{I})$: Del mismo modo que con el cobre se obtuvieron diagramas de distribución de las especies cianuradas de plata $\text{Ag}^+(\text{I})$, posiblemente presentes en los sistemas de recuperación tal y como se muestra en la Figura 3B. Dichas especies se formaron mediante pasos de equilibrio sucesivos en reacción con el cianuro libre a temperatura ambiente, según las siguientes ecuaciones:



El diagrama correspondiente a la distribución de especies de plata se graficó a las mismas condiciones de experimentación. Puede observarse como para las tres concentraciones de cianuro en solución, la plata estará presente en la forma de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$. Sin embargo, para las dos primeras concentraciones 0.1 M y 0.24 M la plata predominará en la forma del complejo coordinado más bajo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, decreciendo éste a medida que la concentración de cianuro en solución se ve incrementada, y que la distribución del $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ aumenta. Según la termodinámica, este comportamiento es el esperado para el sistema dado en solución, lo cual puede comprobarse más adelante en los diagramas Potencial vs pH, en los que se observa que el $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ es estable a pH's entre 10 y 12 cuando la concentración de cianuro en solución es alta (0.6 M), mientras que para bajas concentraciones de éste y menores a 0.1 M, la especie estable a las mismas condiciones de pH's es el $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.

2.4. Distribución de especies de cianuro De $\text{Au}^+(\text{I})$: En solución cianurada el oro formará un único complejo metálico coordinado que corresponderá al $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, posterior a la formación del compuesto intermedio adsorbido AuCN , el cual se disuelve para dar paso a la formación del complejo. Según esto se tiene que la distribución del complejo metálico en solución cianurada permanecerá inalterable a condiciones favorables de pH y concentración de cianuro en solución, asegurándose su presencia en solución a lo largo del proceso de

recuperación. La constante de equilibrio correspondiente a la formación de este complejo metálico a temperatura de 25°C se presenta a continuación: [3]



3. ESTUDIO DE LA ESPECIACIÓN QUÍMICA.

Se realizó con el fin de establecer la naturaleza de las especies electroactivas de $\text{Au}^+(\text{I})$, $\text{Ag}^+(\text{I})$ y $\text{Cu}^+(\text{I})$, presentes en solución cianurada a determinadas condiciones de concentración de especies metálicas, cianuro y pH, de modo que pudiera establecerse termodinámicamente la manera en que influyen estas variables en el proceso de recuperación de los metales preciosos (oro y plata), en presencia de otras especies en solución (cobre) y variando drásticamente la composición del medio electro activo. Para tal efecto se construyeron diversos diagramas Potencial vs pH usando los datos termodinámicos ya expuestos en la Tabla 1, y los potenciales de reducción, etc, haciendo uso de la ecuación de Nernst, que para una reacción de oxidación-reducción esta dada como: [4]



$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln ([\text{Ox}]a[\text{H}^+]^m) / [\text{Red}]b \quad (16)$$

Donde E° es el potencial estándar en voltios, y $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$, las concentraciones de las especies oxidadas y reducidas. Estos diagramas fueron graficados mediante el uso del software termoquímico HSC 4.0, y considerando las condiciones de trabajo en el laboratorio, similares a las de recuperación a partir de efluentes de pulimento químico de joyas. En la Figura 4 se representan los diagramas potencial vs pH para las especies metálicas de Au, Ag y Cu. En los diagramas, las líneas punteadas corresponden a los potenciales condicionales para los pares redox de $\text{Au}^+(\text{I})/\text{Au}(0)$, $\text{Ag}^+(\text{I})/\text{Ag}(0)$ y $\text{Cu}^+(\text{I})/\text{Cu}(0)$, las cuales pueden ocurrir para determinados rangos de pH, manteniendo la estabilidad del complejo formado. En este caso para las condiciones de trabajo en joyería el pH se mantiene de 10 a 12.5, existiendo en solución los complejos $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$, y $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

A partir de los diagramas es posible determinar los potenciales asociados con las reacciones electroquímicas correspondientes a las tres especies metálicas en solución como se muestra en la Tabla 2. Se observa que los potenciales asociados a la reducción de los complejos metálicos cianurados para el sistema dado en el diagrama de Pourbaix de la Figura 4(a) donde las concentraciones tanto de Au, Ag y Cu como de NaCN son bajas, son considerablemente mayores que aquellos obtenidos para el caso de la Figura 4(b) donde tales concentraciones son más altas. Se esperaría, que debido a las bajas concentraciones de iones metálicos en solución en el

sistema 4(a), los potenciales de reducción fueran más negativos que los encontrados, de modo que la reducción de complejos fuera efectiva; sin embargo, dicho comportamiento no se presentó, debido a la baja concentración de cianuro en solución.

Reacción	E (V vs SCE)(a)	E (V vs SCE)(b)
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + 1\text{e}^- = \text{Au}^0 + 2\text{CN}^-$	-0.97	-1.06
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 1\text{e}^- = \text{Ag}^0 + 2\text{CN}^-$	-1.04	-1.15
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 1\text{e}^- = \text{Ag}^0 + 3\text{CN}^-$	-	-1.20
$\text{Cu}(\text{CN})_3^- + 1\text{e}^- = \text{Cu}^0 + 4\text{CN}^-$	-1.28	-1.55

Tabla 2. Potenciales asociados con las reacciones electroquímicas de reducción de $\text{Au}^+(\text{I})$, $\text{Ag}^+(\text{I})$, y $\text{Cu}^+(\text{I})$.

Termodinámicamente es posible precipitar selectivamente el oro y la plata sin los problemas asociados con la existencia del cobre en solución, y a pesar de las pequeñas diferencias de potencial entre los dos primeros; tal y como puede observarse en la Figura 4(a), siendo posibles tanto la precipitación selectiva como la regeneración del cianuro. Haciendo referencia a los diagramas de distribución anteriormente expuestos, puede verse una correspondencia entre estos y los diagramas de Pourbaix analizados; cumpliéndose que a bajas concentraciones de cianuro y de plata, la estabilidad del complejo coordinado en el rango de pH analizado (10 a 12), corresponde al $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, siendo este el predominante en el diagrama de distribución (Figuras 3B y 4a).

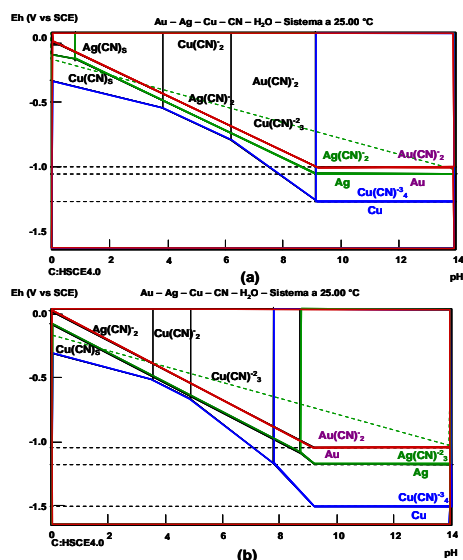


Figura 4. Diagramas potencial-pH para las especies cianuradas a concentraciones de: a) $\text{Au}^+(\text{I}) = 10^{-6}$ M, $\text{Ag}^+(\text{I}) = 10^{-5}$ M, $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-3}$ M y $\text{CN}^- = 0.1$ M = 5 g/l NaCN; y b) $\text{Au}^+(\text{I}) = 10^{-4}$ M, $\text{Ag}^+(\text{I}) = 10^{-4}$ M, $\text{Cu}^+(\text{I}) = 10^{-1}$ M y $\text{CN}^- = 0.61$ M = 30 g/l NaCN.

Del mismo modo se observa que a medida que la concentración tanto de cianuro (0.6 M) como de plata en solución se incrementan, el predominio de la distribución corresponderá al complejo $\text{Ag}(\text{CN})_3^-$, el cual es más estable a las condiciones de pH dados (Figuras 3B y 4b).

Para el caso de las especies de cobre y oro, $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ respectivamente; se observa que son estables a las diferentes concentraciones, y en el rango de pH básico requerido para el proceso, asegurándose su estabilidad y predominio en el sistema de recuperación. El tricnuro de cobre $\text{Cu}(\text{CN})_3^-$ es estable a condiciones de pH menores a 8, por lo cual su predominio se descarta en el proceso.

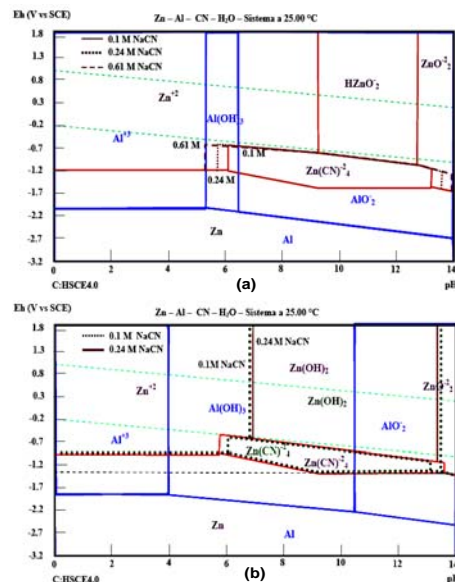
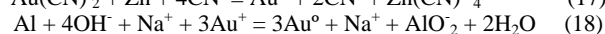
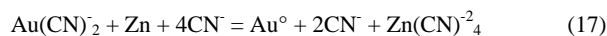


Figura 5. Diagramas de Pourbaix para las especies de zinc y aluminio en solución cianurada acuosa a concentraciones de (a) $\text{Zn}(\text{I}) = 10^{-8}$ M, $\text{Al}(\text{I}) = 10^{-8}$ M (b) $\text{Zn}(\text{I}) = 10^{-2}$ M, $\text{Al}(\text{I}) = 10^{-2}$ M y NaCN variable, correspondientes a la estabilidad de las especies de zinc.

Teniendo en cuenta el comportamiento de los metales cementantes, zinc y aluminio, y analizándose la posible formación de capas pasivas que podrían intervenir en el proceso de cementación de los metales preciosos, se obtuvieron diferentes diagramas termodinámicos variando las concentraciones tanto de cianuro como de los metales utilizados para la recuperación. Se graficaron diagramas de Pourbaix, a bajas concentraciones de zinc y aluminio, iguales a 10^{-8} M, variando la concentración del cianuro en solución, según los valores utilizados para el análisis de reducción de los iones complejos de oro, plata y cobre; siendo estos 0.1, 0.24 y 0.61 M de NaCN (Figura 5a) y diagramas variando la concentración de cianuro a concentraciones altas de zinc y aluminio iguales a 10^{-2} M (Figura 5b).

Según el diagrama de la Figura 5a, se puede observar que a pH's entre 10 y 12, para bajas concentraciones de metales cementantes y a diferentes concentraciones de cianuro, no aparecen hidróxidos insolubles $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ni $\text{Al}(\text{OH})_3$, los cuales pasivan las superficies del zinc y el aluminio durante la precipitación. De otro modo, se tiene a estas condiciones la estabilidad del complejo cianurado de zinc $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, el cual es el producto de la disolución de este metal al ocurrir la reducción de los complejos

metálicos de oro y plata en presencia de CN^- libres. Además, se observa la estabilidad del aluminato AlO_2^- en un amplio rango de pH's, lo cual es favorable para la precipitación de los metales preciosos, pues este se presenta sobre la superficie del metal como una capa soluble, fácilmente removible, que permite la transferencia de los iones complejos hacia la superficie del aluminio y al mismo tiempo la disolución de este, con transferencia de los iones hacia el seno de la solución, según las reacciones, que a continuación se resumen para el caso del oro:



Las líneas punteadas en el diagrama representan el aumento de la zona de estabilidad del complejo cianurado de zinc a medida que se incrementa la concentración de cianuro en solución desde 0.1 M hasta 0.61 M, siendo esta, la única especie afectada con este incremento.

Para las demás especies oxidadas, tanto del zinc como de aluminio, las zonas de estabilidad permanecen inalterables al incrementarse la concentración de cianuro, manteniendo fijas las concentraciones de zinc y aluminio. Si se tienen en cuenta las variaciones de la cantidad de metal cementante a utilizar en un proceso de recuperación, y el efecto al aumentar dichas concentraciones a concentración de NaCN fijo; es importante observar como se van a comportar las especies oxidadas y su estabilidad termodinámica de modo que las capas pasivadoras no vayan a interferir en el proceso. De este modo, se construyeron diferentes diagramas tipo Pourbaix, para conocer el efecto de variar las concentraciones de los mismos, y determinar la interacción de los dos metales (zinc y aluminio) al incorporarse simultáneamente en la cementación de los metales preciosos. Dichos diagramas son los presentados en la Figura 5b, donde se mantienen altas y fijas las concentraciones de Zn y Al, variando la cantidad de cianuro en solución; y en la Figura 6, donde se representa el comportamiento de las especies oxidadas a medida que se incrementan las concentraciones de zinc y aluminio desde 10^{-5} M hasta 10^{-1} M con un valor de NaCN igual a 0.24 M.

Según el diagramas expuesto, si se comparan las zonas de estabilidad de las especie cianurada de zinc Zn(CN)_4^{2-} , tanto en las Figuras 5a y 5b, se puede observar que una disminución en la concentración de cianuro, reduce la zona de estabilidad del complejo a pesar de incrementarse la concentración de zinc, lo cual conllevaría a consecuencias negativas de pasivación de este, al aumentarse la zona de estabilidad del Zn(OH)_2 (Figura 5b). Tal comportamiento podría cambiar el paso controlante del proceso, haciendo necesario un aumento la cantidad de zinc para llevar la cementación de oro y plata hasta un nivel aceptable. Por otra parte, y teniendo en cuenta el comportamiento de los metales (Zn y Al) en

los diagramas mostrados en la Figura 6, puede dilucidarse como a medida que la concentración de metal cementante en solución se incrementa, las zonas de estabilidad termodinámica de las especies pasivantes a las condiciones de precipitación van aumentando de manera progresiva hacia pH's más básicos.

Si se realiza el análisis en el rango de pH de trabajo (10.5 a 12.5) que aparece como líneas verticales punteadas en los diagramas, puede observarse como para el caso del Zinc (Figura 6a), a bajas concentraciones de este, de 10^{-5} M, la zona de estabilidad del Zn(OH)_2 , a potenciales más positivos que aquellos de Zn(CN)_4^{2-} , es más pequeña que las correspondientes a este mismo, a más altas concentraciones de zinc en solución (10^{-4} , 10^{-3} y 10^{-1} M), a una concentración fija de cianuro (0.24M). Además, puede observarse como dicha especie a concentraciones de 10^{-5} M será estable hasta un pH aproximado de 11, pues a pH' mayores a este la especie estable será el HZnO_2^- .

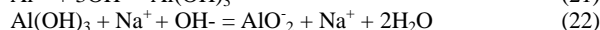
En conclusión, un incremento no controlado de la concentración de Zn en un sistema de precipitación, podría llevar a la formación de capas insolubles de Zn(OH)_2 , como producto intermedio a la formación del Zn(CN)_4^{2-} , lo cual conllevaría a incrementos en el consumo de zinc y a pasivación e inhibición de la cementación sobre la superficie del mismo. Del mismo modo, una disminución de la concentración de cianuro, podría tener el mismo efecto, tal y como se vio anteriormente.

Con respecto a las especies oxidadas de aluminio, a las diferentes concentraciones, se observa tanto en los diagramas de las Figuras 5b y 6, que un incremento en la concentración de este, aumenta la zona de estabilidad termodinámica del hidróxido de aluminio insoluble Al(OH)_3 , reduciendo la zona de estabilidad del aluminato AlO_2^- soluble, que es la especie favorable en el proceso pues al disolverse permite que sobre la superficie del aluminio prosiga la precipitación de oro y plata. En la Figura 5b donde la concentración de cianuro fue variada, la estabilidad de los óxidos de aluminio permanece inalterable, puesto que este no reacciona con el cianuro, siendo su comportamiento prácticamente independiente de la concentración de NaCN. Es conocido que la formación de óxidos e hidróxidos de aluminio se da en solución a pH's básicos. Sin embargo, observando la Figura 6, se tiene que un incremento en la concentración de aluminio en el sistema de recuperación, corre la línea de estabilidad del Al(OH)_3 hacia pH's más básicos, aproximándose casi a 12 cuando la concentración de este es del orden de 10^{-1} M, lo cual sería una desventaja durante la precipitación, pues se daría la formación de dicho hidróxido insoluble sobre la superficie del aluminio, pasivándola, e inhibiendo la cementación del oro y la plata. Las reacciones correspondientes a la formación de las especies más importantes tanto del zinc como de aluminio se muestran a continuación:

(a) Para el Zinc



(b) Para el Aluminio



A partir del diagrama de la Figura 6(a) puede observarse que el potencial al cual el zinc forma $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ es aproximadamente igual a -1.5 V vs SCE, para concentraciones de zinc desde 10^{-5} hasta 10^{-3} M, mientras que a concentraciones de 10^{-1} M, se hace menos negativo e igual a -1.3 V vs SCE. El potencial de formación de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a las condiciones de pH establecidas, cambiará dependiendo de la variación de las concentraciones de zinc en solución e igualmente de la concentración de cianuros libres CN^- . Se observa que a altos valores de zinc iguales a 10^{-1} M, la zona de estabilidad es muy amplia, apareciendo a potenciales cercanos a -1.0 V vs SCE. A medida que disminuye la concentración de zinc, dicha capa se formará a potenciales menos negativos, teniendo menor influencia sobre el proceso de cementación.

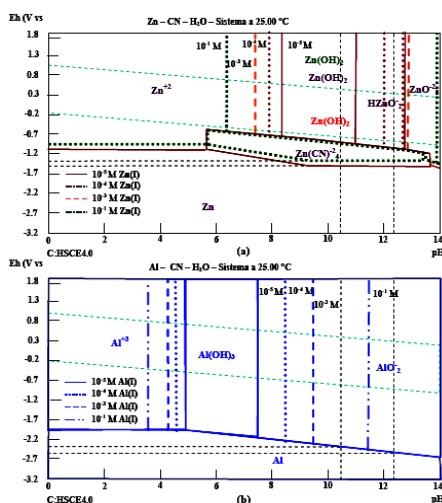


Figura 6. Diagramas de Pourbaix para las especies de Zn y Al en solución cianurada acuosa a concentraciones de: (a) Zn(I) variable, (b) Al(I) variable y NaCN = 0.24 M.

Por otra parte, observándose el comportamiento del aluminio en solución a partir de la Figura 6(b), en el rango de pH de trabajo se garantiza que el aluminato insoluble esté presente y sea estable hasta concentraciones de aluminio menores a 10^{-3} M, pues a valores mayores a estas (10^{-1} M), la estabilidad del hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$ se extenderá hasta pH's aproximados a 11, afectando negativamente la recuperación por pasivación de la superficie del aluminio. Los potenciales que garantizan la presencia del aluminato AlO_2^- , a las mejores condiciones estarán en el rango de -2.4 a -2.6 V vs SCE.

4. CONCLUSIONES

El comportamiento termodinámico del zinc como metal cementante indicó que a bajas concentraciones de cianuro en la solución, la región de estabilidad del complejo $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ se reduce, incrementándose la estabilidad de las capas pasivas formadas en la reacción intermedia; lo que indica un cambio en el paso controlante de la cementación y ocasiona un incremento en el consumo del zinc. De otro modo, un incremento no controlado de la concentración de Zn en el sistema de precipitación aumenta la estabilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

En los sistemas de recuperación de oro y plata con aluminio se encontró que la disolución de este es completamente independiente de la concentración de cianuro siendo afectada únicamente por el incremento del pH. Cuando la recuperación del oro y la plata se lleva a cabo con concentraciones de aluminio mayores que 10^{-3} M, se aumenta la estabilidad termodinámica del hidróxido de aluminio insoluble $\text{Al}(\text{OH})_3$, y se suprime la estabilidad del aluminato AlO_2^- soluble. Este comportamiento es desfavorable pues la disolución del aluminio es retardada por la presencia de capas pasivas.

5. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] REES. K.L, VAN DEVENTER. J.S.J, DUNNE. R.C, Gold process modelling. II. The effect of ore type on leaching and adsorption dynamics at telfer gold mine. University of Melbourne. Australia. 2001.
- [2] JIANMING. L, DREISINGER. D.B, COOPER. W.C. Termodinámica de los sistemas acuosos cobre-cianuro. 2002.
- [3] LAPIDUS GRETCHEN, Mathematical modelling of metal leaching in nonporous minerals, Departamento de Ingeniería de Procesos e hidráulica. Universidad Autónoma metropolitana- Iztapalapa, México. 1991.
- [4] TREJO CÓRDOVA. G, ROJAS HERNÁNDEZ. A, RAMIREZ. M.T. Diagramas de zonas de predominio aplicados al análisis químico, Partes 1, 2 y 3. Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. México. 1993.

Referencias de libros:

- [5] GONZAGA LUIS, SOBRAL S. Research and development in extractive metallurgy for precious metals, Série Estudos e Documentos, Brasil. 1995
- [6] DUBBY, IZZAT, BED. Electrochemistry. 1987